

## 热处理条件对越南安息香木材耐软腐性的影响

Tong Thi Phuong<sup>1,2</sup>, 朱一辛<sup>1</sup>, 潘彪<sup>1\*</sup>

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 越南林业大学木材科学与工程学院, 河内 156204)

**摘要:** 研究了以水蒸汽为保护气体, 温度 170~210℃、时间 2~6 h 为热处理条件下越南安息香木材的耐软腐性能、pH 值变化, 以及腐朽后木材细胞壁破坏情况。结果表明, 随着热处理温度升高和热处理时间延长, 越南安息香木材耐软腐性能提高; 软腐试验后, 失重率从未处理的 33.52% 减少至处理 210℃, 6 h 时的 1.60%。软腐菌的侵蚀导致木材的 pH 值增加, 即酸性减弱; 同时, pH 值变化率随着木材受腐朽程度(失重率)增加而提高, 未处理材的 pH 值提高了 22.46%。随着热处理温度升高和热处理时间延长, 木材软腐前后 pH 值的差异减小, pH 值变化率从处理 170℃, 2 h 时的 22.43% 减少至处理 210℃, 6 h 时的 0.10%。与失重率变化趋势相似。软腐菌的侵蚀使越南安息香木材构造发生变异, 受细胞腔中的软腐菌菌丝侵蚀细胞壁, 在细胞壁上有很多 V 形穿孔槽。

**关键词:** 越南安息香; 热处理; 木材耐软腐性

中图分类号: S781.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2014)04-0609-05

## Effect of heat treatment on anti-soft rot of *Styrax tonkinensis* wood

Tong Thi Phuong<sup>1,2</sup>, ZHU Yixin<sup>1</sup>, PAN Biao<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;

2. College of Wood Science and Technology, Vietnam Forestry University, Hanoi 156204, Vietnam)

**Abstract:** This research was to investigate the performance of soft rot decay resistance, pH value change, and cell wall degradation after decay of *Styrax tonkinensis* wood with different heat treatments. Heat treatment was carried out under water vapor condition at different temperatures(170℃ to 210℃) and time(2 to 6 h). The results showed with increasing the temperature and time could increase the resistance of soft rot decay. After the soft rot decay test, the weight loss ratio changed from 33.52% of the untreated wood to 1.60% of heat-treated wood at 210℃ for 6 h. The wood pH was influenced by soft rot decay. Usually, the wood pH increases (acidity decreases) along with soft-rot decay erosion. The pH of the untreated wood increases by 22.46% compared to the treated wood. The pH change rate of soft rot decay wood tends to decrease with an increase of heating temperature and time. The pH change rate of soft rot decay wood changed from 22.43% to 0.10% when the treatment changed from at 170℃ for 2 h to at 210℃ for 6 h and a similar trend was found for the rate of weight loss. Invasion of the soft rot fungi caused the wood structure change and degrade the cell wall of *Styrax tonkinensis*, resulting in many V-type notches on the cell wall.

**Key words:** *Styrax tonkinensis* wood; heat treatment; wood anti-soft rot resistance

越南安息香 (*Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartw.) 是越南人工林的主要造林树种, 生长快, 且材色均匀、易染色, 纹理细直, 易加工, 目前已成为越南出口木材加工的一种重要原料。在中国的广西、云南、江西等地也有分布。但是越南安息香木材耐腐性差使其应用领域受到限制。

木材的热处理也称木材的炭化处理, 是指在保护性气体环境中, 在 160~250℃ 温度下进行短期热解处理的一种物理改性和保护技术, 可以改善木材的尺寸稳定性、耐久性和颜色, 并能提升木材的天然耐久性<sup>[1-6]</sup>。近 10 年来, 欧洲的荷兰、法国、德国和芬兰等已经实现了木材热处理技术(炭化技术)

收稿日期: 2014-01-02

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目资助。

作者简介: Tong Thi Phuong, 博士生, 讲师。E-mail: tongphuong@163.com

\* 通信作者: 潘彪, 教授。E-mail: pan.biao@163.com

的工业化应用<sup>[7]</sup>, 中国对该项技术也有一定的研究, 产业化刚刚起步, 但尚未形成生产规模<sup>[8-11]</sup>。

木材耐腐性是评价材料性能的一个重要指标, 对材料耐腐性的测试可为木制品的设计、制造及使用提供技术依据。本研究通过对越南安息香木材与不同热处理条件下处理材的 pH 值、失重率以及木材显微构造变化等的比较研究, 探讨热处理对木材耐腐性、pH 值的变化规律, 以期对越南安息香木材的材性研究和合理利用提供指导。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

越南安息香 (*Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartw.), 9 年树龄, 平均胸径为 24 cm, 取自越南北部的 Phu Tho 省 Thanh Son 县, 木材经气干至含水率约为 10%~12%, 锯截成 700 mm (L)×70 mm (T)×30 mm (R) 的试样。

### 1.2 仪器与设备

木材热处理箱: 型号 THX-3, 最高工作温度 300℃, 南京恒裕仪器设备制造有限公司制造;

光学显微镜 Olympus BX51; 恒温恒湿箱: 型号 HWS-250, 温度范围 室温~150℃, 湿度范围 30%~98%, 上海精宏实验设备有限公司制造;

干燥箱: 型号 101-1, 最高工作温度 300℃, 上海市实验仪器总厂制造;

电子天平: 型号 JA5003, 最大称量 200 g, 上海精密仪器科学有限公司;

德国 (Sartorius) PB-10 标准型 pH 计, 德国赛多利斯(Sartorius)。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 热处理** 将气干的安息香木材试样, 放入木材热处理箱中, 以水蒸汽作为保护气体。试验的热处理温度选取 3 水平, 分别为 170、190 和 210℃; 热处理时间选取 3 水平, 分别为 2、4 和 6 h, 用二元排列法组合。热处理处理结束后箱内冷却至 70~80℃。热处理后试样置于恒温恒湿箱, 在温度 (20±2)℃, 相对湿度 (65±3)% 的条件下调质处理至质量恒定。与未处理的对照材一起, 备作耐软腐性试样用材。

**1.3.2 耐软腐性能试验** 参照日本标准 JIS K-1571, JIS Z-2119 将对照材及各处理条件下的热处理材加工成 20 mm (T)×20 mm (R)×10 mm (L) 的试件各 15 块, 用饱水湿巾包好后放置 2 周, 使试件含水率达到 40%~60%, 将试件埋在盆装的没有被农药、防腐剂感染的沙壤质土里, 放在相对湿度

80%~100%、温度 25~30℃、黑暗、不通风、没有白蚁以及其他昆虫害活动的环境。为保证土里的湿度高于 50%, 隔 2 d 喷 1 次水, 让木材处于高含水率、受软腐浸染状态。12 周后将试样取出, 测试失重率、pH 值, 并观察木材的显微构造。

**1.3.3 失重率的测定及耐软腐性能的评价方法** 失重率  $M$  按下式计算

$$M = \frac{M_0 - M_t}{M_t} \times 100\%$$

式中:  $M_0$  为腐朽前试样绝干重;  $M_t$  为腐朽后试样绝干重。

以试件的失重率为依据来评价耐软腐性能。

**1.3.4 pH 值测定方法** 按国家标准《木材 pH 值测定方法》(GB/T6043-2009) 测定木材的 pH 值。按下式计算材料 pH 值变化率:

$$T = \frac{T_0 - T_t}{T_t} \times 100\%$$

其中:  $T_0$  为做软腐前的 pH 值;  $T_t$  为做软腐后的 pH 值。

**1.3.5 木材显微构造观察** 将试件在水中浸泡软化, 用滑走式切片机切取 3 个切面 (横切面、径切面、弦切面), 厚度 15~20 μm, 经番红染色和酒精逐步脱水后, 过渡到二甲苯中使其透明, 最后将切片移至载玻片滴上冷杉胶封藏, 即成永久切片。采用光学显微镜 Olympus BX5 及随机配置的图像处理分析软件, 观察构造特征。

**1.3.6 数据处理** 试验结果数据均以均值表示, 以  $\alpha = 0.05$  为显著性检验水准进行方差分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 失重率

热处理后越南安息香木材经软腐试验后失重率变化为 1.60%~31.84%, 对照材的失重率为 33.52% (表 1), 表明经热处理后的越南安息香木材耐软腐性能提高, 其不同热处理条件下失重率有所不同的降低。在处理温度 170℃, 处理时间 2 h 时软腐材失重率与未处理材相比从 33.52%减少到 31.84%。当处理温度 170℃, 处理时间延长到 6 h 时, 软腐材失重率与未处理材相比从 33.52%减少到 18.34%。在处理 190℃, 处理时间 2 h、4 h 和 6 h 时木材失重率依次为 17.21%、14.98%和 10.49%。在处理温度 210℃, 处理时间 2、4 和 6 h 时木材失重率依次为 6.94%、2.65%和 1.60%, 木材基本上没有受腐朽浸染。

越南安息香木材的失重率随着处理温度的升高和时间的延长而逐渐降低, 即耐软腐性能提高。不

同温度处理时越南安息香软腐木材的失重率变化趋势线的斜率要比不同时间处理时越南安息香木材的失重率度变化趋势线的斜率大的多, 表明温度对提

高越南安息香木材耐软腐性能的影响更为显著。方差分析表明, 温度、时间及温度和时间的交互作用对软腐木材失重率均显著影响。

表 1 不同热处理条件对软腐后木材 pH 值、失重率变化

Table 1 pH change rate and weight losses rate of decayed wood under different heat treatment conditions

热处理工艺条件 Heat treatment condition	pH 值 pH value		pH 值变化率/% pH change rate	pH 值变化率均值/% Average pH change rate	失重率/% Weight loss rate
	软腐前 Before soft rot	软腐后 After soft rot			
对照材 Control wood	4.72	5.70	22.46	22.46	33.52
170°C	2 h	4.59	22.43	21.47	31.84*
	4 h	4.63	21.19		24.10*
	6 h	4.57	20.81		18.34*
190°C	2 h	4.57	19.26	16.26	17.21*
	4 h	4.73	14.80		14.98*
	6 h	4.72	14.72		10.49*
210°C	2 h	4.85	11.44	4.87	6.90*
	4 h	4.86	3.09		2.65*
	6 h	4.83	0.10		1.60*

注: \*为 0.05 水平上的显著性差异。Note: “\*” refers to significant difference at the 0.05 level.

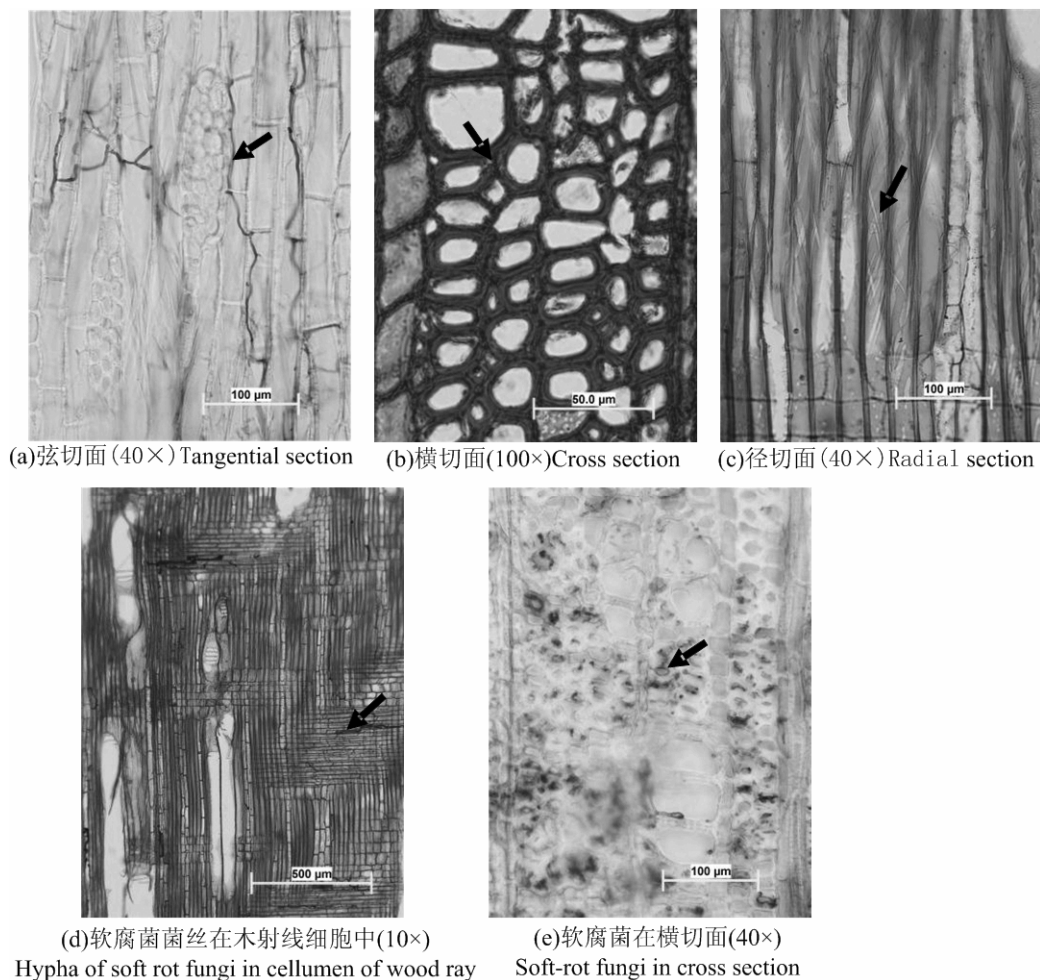


图 1 受软腐菌浸染的热处理越南安息香木材构造特征

Figure 1 Structural characteristics of *Styrox tonkinensis* wood decay by anti-soft rot

## 2.2 pH 值变化

在热处理过程中,木材中的半纤维素热解,降解的产物主要有乙酸、甲酸等物质生成,同时热处理过程中的喷蒸和升温,加速了半纤维素水解成游离酸,从而影响到木材 pH 值变化<sup>[12]</sup>。从表 1 可以看出:越南安息香木材的 pH 值为 4.72,经热处理后 pH 值略有变化,为 4.59~4.83,当处理温度在 170~190℃条件下,pH 值下降,酸性增加,当处理温度在 190~210℃、处理时间较长时,pH 值反而略有提高,酸性略减弱。这可能与不同温度下纤维素、半纤维素的热降解程度有关。

不同腐朽菌种适应一定的 pH 范围,大量实验表明,大部分腐朽菌种生长在弱酸性环境中,pH 值范围 4~5.5<sup>[13-14]</sup>。软腐后腐朽材的 pH 值均有提高,酸性下降,反映了在热处理过程中,木材中的半纤维素热解已大量降解,致使软腐(软腐菌主要也是破坏半纤维素和纤维素)过程能破坏(酶解)的半纤维素量减少,所以造成了软腐前后 pH 值变化率减少。真菌生长环境的酸、碱性,也是软腐菌分泌的酶对木材酸、碱性的调节和影响所致。表明软腐菌生长适于较弱的酸性条件,如表 1 所示。

对照材、处理材在受到不同程度软腐后,pH 值变化率有所不同变化程度,大致处于 5.4~5.7 范围。pH 变化率随着木材受腐朽程度(失重率)增高而增高,这是因为腐朽菌在浸染木材时具有调节 pH 值环境的能力<sup>[12]</sup>。在处理条件为 170℃、190℃和 210℃时,pH 值变化率均值依次为 21.47%、16.26%和 4.87%。不同处理条件时越南安息香木材 pH 值变化率变化趋势线的斜率跟不同处理条件时越南安息香木材的失重率变化趋势线的斜率有相似性,表明 pH 值变化率的变化与失重率变化有相似的变化。

## 2.3 受软腐菌浸染材构造特征

越南安息香木材受软腐菌浸染后,在木材的 3 个切面都可以看到细胞壁的破坏。横切面上可以看出细胞壁次生壁呈现明显的微小圆孔破坏(图 2-b),在纵切面(图 2-c)可以明显观察到细胞壁中侵蚀的 V 形穿孔槽,这也是软腐菌破坏木材细胞壁的典型特征<sup>[9]</sup>。

对细胞壁的破坏,弦切面(图 2-a)明显的比径切面(图 2-d)严重,这可能是由于木材径壁上木质素含量较高的缘故。大部分细胞壁存在很多菌丝(图 2-a,图 2-e),菌丝有很多在轴向薄壁细胞(图 2-a)和射线薄壁细胞上存在(图 2-d),表明菌丝容易在薄壁细胞中扩展。

因为细胞壁穿孔是腐朽菌的主要特征,软腐菌

通常不从相邻细胞间垂直于细胞壁发生穿孔现象,但根据软腐菌能在次生壁中沿微纤丝方向产生孔腔的事实,说明软腐菌仍具有分解细胞壁的能力,在软腐初期,菌丝主要是穿过纹孔而蔓延的,当细胞腔中的贮存物质消耗完以后,菌丝开始在细胞壁内穿孔。虽然穿孔能使菌丝向弦向和径向扩展,但是纹孔仍然是其弦向蔓延的主要通道。在细胞腔中沿纵向延伸的菌丝比较粗,且壁也比较厚,当它们与轴向值角穿过细胞壁时,菌丝变成又细又透明的分枝。菌丝穿过细胞后,留在细胞壁上小孔直径与穿透的菌丝直径一样,并没有加大。菌丝穿透细胞壁时,常常是连续穿过 2 个细胞壁,在相邻的第 2 个细胞腔中再分枝形成另一根纵向较粗的菌丝<sup>[15-16]</sup>。

V 形穿孔凹槽是由穿过相邻纤维壁中凹槽的纤细菌丝生产的。这些凹槽能够深达 S<sub>1</sub> 层,甚至复合胞间层。相邻两个木纤维细胞中的凹槽常常由通过细胞壁,且与纤维轴成直角的细菌丝的分枝连接起来。在菌丝变细穿透细胞壁之前,菌丝先变成球状,这说明软腐菌开始穿孔时是靠机械的作用。这也提出了当细胞的边界层被酶分解时,软腐菌菌丝以直接侵蚀细胞壁的方式得到它们所需要的养料,在软腐菌丝到达它能够以酶分解的细胞壁区域之前,菌丝是靠机械作用穿过屏障层。

## 3 结论

越南安息香木材随着热处理温度升高、热处理时间延长,耐软腐性能提高,在  $\alpha=0.05$  水平上,温度、时间及温度和时间的交互作用对木材失重率均显著影响;

软腐菌的侵蚀导致木材的 pH 值提高,酸性减弱,表明软腐菌能调节其生长环境和酸碱性,软腐菌更喜欢在 pH 值为 5.4~5.7 较弱的酸性环境下生长;

随着热处理温度升高、热处理时间延长,软腐后木材 pH 值变化率随着木材受腐朽程度(失重率)减小而减小;

软腐菌的侵蚀使木材细胞壁产生破坏,软腐菌丝通常沿轴向薄壁细胞和射线薄壁细胞扩展,并在纤维细胞次生壁中沿微纤丝方向分解细胞壁,并在细胞壁上产生许多 V 形穿孔槽。

## 参考文献:

- [1] 龙超,郝丙业,刘文斌,等. 热处理木材的工艺及应用[J]. 木材工业, 2007, 21(6): 44-46.
- [2] 史嵩,吕建雄,鲍甫成,等. 热处理木材性质变化规律及变

- 化机理研究[J]. 林业机械与木工设备, 2011, 39(3): 20-24.
- [3] 李延军, 朱劲, 林勇, 等. 蒸汽热处理马尾松木材工艺初探[J]. 林业机械与木工设备, 2012, 40(9): 25-29.
- [4] 陈泽君, 王勇, 邓腊云, 等. 木材热处理工艺研究进展[J]. 湖南林业科技, 2012, 39(2): 62-65.
- [5] 由昌久, 杨亮庆. 热改性木材的加工与应用[J]. 科技与企业, 2014(1): 298.
- [6] 李涛, 蔡家斌, 周定国. 木材热处理技术的产业化现状[J]. 木材加工机械, 2013(5): 50-53.
- [7] Xie Y J, Liu Y X, Sun Y X. Heat-treated wood and its development in Europe [J]. *Journal of Forestry Research*, 2002, 13(3): 224-230.
- [8] 龙超, 郝丙业, 刘文斌, 等. 热处理木材的工艺及应用[J]. 木材工业, 2007, 21(6): 44-46.
- [9] 顾炼百, 涂登云, 于学利. 炭化木的特点及应用[J]. 中国人造板, 2007(5): 30-32, 37.
- [10] 邓邵平, 杨文斌, 陈瑞英, 等. 人工林杉木木材力学性质对高温热处理条件变化的响应[J]. 林业科学, 2009, 45(12): 44-46.
- [11] 曹永建. 蒸汽介质热处理木材性质及其强度损失控制原理[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2008.
- [12] Nguyen Thi Bich Ngoc. Wood preservation [M]. Ha Noi: Agricultural Publishing House, 2005.
- [13] 周慧明. 木材防腐[M]. 北京: 中国林业出版社, 1991.
- [14] Wilcox W W. Changes in wood microstructure through progressive stages of decay[R]. U.S. Forest service research paper FPL, 1968.
- [15] Anagnost S E. Light microscopic diagnosis of wood decay [J]. *IAWA Journal*, 1998, 19(2): 141-167.
- [16] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985.